

C 07 c
B 01 j16 B 612
16 B 511.2
13(9)G 112
13(9)G 113
16 B 011.2

⑫特許公報

昭46-6763

⑬公告 昭和46年(1971)2月20日

発明の数 1

(全6頁)

1

2

⑭酢酸の製造方法

⑮特 願 昭43-16195
 ⑯出 願 昭43(1968)3月14日
 ⑰発 明 者 中西良之
 池田市石橋町1の7の10
 同 倉田直次
 西宮市能登町37の21
 同 奥田幸雄
 豊中市岡町南8の52
 ⑱出 願 人 日本触媒化学工業株式会社
 大阪市東区高麗橋5の1
 代 理 人 吉田善彦

発明の詳細な説明

この発明は、酢酸の製造方法に関するものである。詳しく述べると、水蒸気の下にエチレンを分子状酸素含有ガスにより気相で接触酸化して、酢酸を高収率、かつ、高純度で製造する方法に関するものである。

従来、酢酸の製造に関しては種々の方法が提案され、かつ、実用化されている。たとえば、エチレンよりアセトアルデヒドを経て酢酸を製造する方法、メタノールおよび酸化炭素より酢酸を直接製造する方法、低級パラフィンを液相酸化して他の多数の副生成物とともに酢酸を製造する方法などがある。これらのうち、現在、もつとも広く採用されつつあるのが、エチレンよりアセトアルデヒドを経て酢酸を製造する二段酸化方法であるが、一般に、目的物質の如何を問わず、原料物質から目的物質を一段の化学的または物理的処理でえられなければならない、工業的製造工程上ならびに経済的に種々の点で有利である。

最近の文献によれば、エチレンから酢酸を一段酸化法で製造しようとする試みがなされている。たとえば、フランス特許第1448361号その他に記載されているようなパラジウム-コバルト、鉄などの金属イオン対の酸化還元系にエチレンと

分子状酸素とを吹き込んで酢酸を製造しようとする液相一酸化方法、米国特許第3293291号、ベルギー特許第623229号、同第623399号、ドイツ特許第1123310号などに記載されているようなパラジウム系触媒を用いた気相一段接触酸化法、イタリア特許第631868号、同第640456号、フランス特許第1395378号などに記載されているような異核錯合酸系触媒を用いた気相一段接触酸化法などが提案されている。しかしながら、これらの特許明細書に記載されている実施例から明らかなように、あるものは高転化率であつても酢酸の選択率が、アセトアルデヒドを経て酢酸を製造する二段法に比してかなり低く、また、あるものは低転化率で、しかも選択率が低く、アセトアルデヒドなどの副生成物が多く、酢酸の精製分離および未反応エチレンの回収循環使用などの点において、未だ欠点が多い。

この発明者らは酢酸をエチレンより気相接触反応により直接高収率でうる目的をもつて鋭意研究を行った結果、(a)バナジウム、モリブデンおよびタングステンよりなる群から選ばれた少くとも1種の元素、(b)アンチモン、砒素およびリンよりなる群から選ばれた少くとも1種の元素および(c)パラジウムおよびロジウムよりなる群から選ばれた少くとも1種の元素よりなる酸素化合物を触媒として使用し、エチレン、分子状酸素および水蒸気をこれと接触反応させて、エチレンの転化率10.0%という未反応エチレンを循環使用することの不必要な理想的な反応条件下において酢酸が高収率でえられることを見出しこの発明を完成したものである。この発明方法において使用する触媒は、(a)バナジウム、モリブデンおよびタングステンよりなる群から選ばれた少くとも1種の元素、(b)アンチモン、砒素およびリンよりなる群から選ばれた少くとも1種の元素および(c)パラジウムおよびロジウムよりなる群から選ばれた少くとも1種の元素よりなる3群系酸素化合物である。その構造は、正確にはわからないが、各元素の酸化物の混合物あ

3

るいは種々の形の酸素化合物であるものと考えられる。そして前記の(a), (b)および(c)で表わされる各群の元素は同じような作用を有するので、たとえば、バナジウムの代りにモリブデンやタングステンあるいはモリブデンとタングステンを使用するなど、第1群に属する元素の任意の1種または2種以上を使用することができる。同様にアンチモンの代りに砒素やリンあるいは砒素とリンを使用するなど、第2群に属する元素の任意の1種または2種以上を使用することができる。さらに、第3群に属する元素パラジウムの代りにロジウムあるいはパラジウムとロジウムとを併用することもできる。前記の(a), (b)および(c)よりなる3群系触媒の各群の組成比は、それぞれ原子比で100:1~100:1~50が好ましく、とくに、100:2~50:2~20に近いものをもつとも好ましい結果を与える。

この触媒は、上記組成の触媒物質のみを単独に用いても有効であるが、アルミナ、炭化硅素、硅藻土、シリカ、軽石、アルミニウムスポンジ、成形ステンレス網、酸化チタン、酸化ジルコニウムなどの球状、ペレット状その他任意の形状の担体とともに使用するとさらに有利である。

この発明方法において使用する触媒は、前記組成であるかぎり、いかなる調製方法を行つてもよいが、その一般的な製法の一列を示すと、つぎのとおりである。すなわち、(a)の第1群のバナジウム、モリブデンおよびタングstenは、どのようなものを用いてもよいが、通常、バナジン酸、モリブデン酸、タングsten酸などのような酸素酸、バナジン酸アンモニウム、モリブデン酸アンモニウム、タングsten酸アンモニウムなどのような酸素酸塩などのように酸化物に転化するものが用いられる。(b)の第2群のアンチモン、砒素およびリンは、いかなるものを用いてもよいが、通常、35 酸素酸、硫酸塩、硝酸塩、有機酸塩、ハロゲン化合物などが使用され好ましい結果を与える。また、モリブデンおよびタングstenは、リン、アンチモン、砒素などのような周期律表第Vb族の元素と異核錯合酸を形成しやすいので、異核錯合酸の形で第1群と第2群の元素を加えてもよい。(c)の第3群のパラジウムおよびロジウムはどのようなものを用いても酢酸の収率には影響はないが、通常、金属単体、ハロゲン化合物、硝酸塩などが用いられる。

4

これら3群から選ばれた金属化合物は、各々別個にまたは一緒に、塩酸、硝酸、シュウ酸などのような無機酸または有機酸に溶解し、これにより担体を含浸し、濃縮する。この触媒を空気のような酸化性雰囲気中で300~600°Cで、好ましくは350~450°Cに1~30時間、好ましくは2~20時間焼成して、触媒をうる。上記記載の調製法の他に、含浸濃縮する代りに、加熱した担体上に、これら3群系混合溶液を吹き付け、5 焼き付け調製を行うこともできる。焼き付け法は、これら3群系金属化合物を同時に媒質中に溶解できない場合に、とくに有利である。すなわち、このような場合には、それぞれの金属化合物を適当な媒質に溶解させ、これらの溶液を加熱担体上に同時に吹き付けることによつて、分散度のよい触媒をうることができる。

この発明方法においては、触媒は、固定床および流動床のいずれの方式も採用できる。また、反応は、通常、大気圧にて行われるが、加圧下においてもならん支障なく行うことができる。

この発明方法における反応ガスは、エチレン、酸素および水蒸気からなり、必要に応じて窒素、炭酸ガス、低級不飽和炭化水素などを希釈剤として使用することもできる。そして、エチレンと酸素とのモル比は1:1~1:60の範囲が好ましいが、1:5~1:30の範囲においてより好ましい結果を与える。酸素源としては、純酸素の他に空気や純酸素と空気との混合物も使用できる。水蒸気は、一般に気相酸化反応においては、希釈剤あるいは反応生成物の脱着促進剤として用いられるが、この反応においてはエチレンの転化率および酢酸の選択率に大きな影響を与え、反応中間体生成段階に不可欠の存在であり、通常、反応ガス中に5~80%含まれるのが好適であるが、もつとも好ましくは、20~60%である。この発明方法における反応ガスと接触時間は、1~10秒が有利である。また反応温度は、150~350°Cであるが、とくに、200~300°Cにおいて好ましい結果がえられる。

以下、実施例をあげて、この発明方法をさらに詳細に説明するが、その実施例中の転化率、選択率および接触時間については、つぎの定義に従うものとする。

5

6

$$\text{転化率 (\%)} = \frac{\text{供給エチレンのモル数} - \text{未反応エチレンのモル数}}{\text{供給エチレンのモル数}} \times 100$$

$$\text{選択率 (\%)} = \frac{\text{各生成物のモル数} \times \frac{\text{各生成物の炭素数}}{\text{供給エチレンの炭素数}}}{\text{反応エチレンのモル数}} \times 100$$

$$\text{接 触 時 間} = \frac{\text{反応器における触媒の見掛け容積}}{\text{毎秒反応器に供給する原料ガスの標準状態における全容積}}$$

実施例 1	※	アセトアルデヒド	1.0
バナジン酸アンモニウム 1 0.5 0 g、塩化パラジウム 0.5 5 g、硫酸アンチモン 0.9 5 g を濃塩酸 1 0 0 cc に加熱溶解する。これに直径 3 ~ 5 mm の熔融アルミナ 6 0 cc に浸漬し、濃縮付着させたのち、空気気流中で 4 0 0 ~ 4 5 0 °C の温度で 4 時間焼成して触媒を調製した。		炭酸ガスその他	1 3.0
この触媒 5 0 cc を、内径 2 5 mm のステンレス製 U 字管内に充填し、これを硝酸塩浴中に浸漬して 2 5 0 °C に加熱し、この管内に、容量でエチレン 2 1.0 %、酸素 2 1.0 %、水蒸気 4 5.0 % および窒素 3 1.9 % の組成の混合ガスを導入して、接触時間 7.2 秒で反応させた。その結果はつぎのとおりである。		なお、反応ガス中の水蒸気をすべて窒素に置換させて行つた反応の結果は、つぎのとおりである。	
エチレンの転化率 (%)	1 0 0.0	エチレンの転化率 (%)	4 7.1
選 択 率 (%)		選 択 率 (%)	
酢 酸	8 4.5	酢 酸	2 7.7
ギ 酸	1.5	ギ 酸	3.1
	※	アセトアルデヒド	5.0
		炭酸ガスその他	6 4.2

実施例番号	2	3	4	5	6	7
硫酸アンチモン (g)	0	1.0	2.0	5.0	1 0.0	2 5.0
エチレンの転化率 (%)	1 0 0.0	1 0 0.0	1 0 0.0	1 0 0.0	1 0 0.0	9 2.8
選 択 率 (%)						
酢 酸	1 9.0	5 9.8	7 5.1	8 0.6	8 0.0	7 0.1
ギ 酸	8.0	4.1	2.3	1.9	1.6	1.1
アセトアルデヒド	0	0	0.2	1.1	2.9	1 6.8
炭酸ガスその他	7 3.0	3 6.1	2 2.4	1 6.4	5.5	1 2.0

実施例 8 ~ 12

バナジン酸アンモニウム 1 0.5 0 g、硫酸アンチモン 5.0 0 g に、塩化パラジウムを各々 0 g、0.1 g、0.5 g、1.0 g および 5.0 g と添加量を変えて実施例 1 と同様の方法で触媒を調製し、実

施例 1 と同様の反応条件で反応を行つた。その結果は、つぎのとおりである。

7

8

実施例番号	8	9	10	11	12
塩化パラジウム (g)	0	0.1	0.5	1.0	5.0
エチレンの転化率 (%)	5.1	89.8	100.0	100.0	100.0
選 択 率 (%)					
酢 酸	20.8	70.1	81.6	83.6	77.0
ギ 酸	10.8	4.5	1.4	1.6	2.6
アセトアルデヒド	7.6	10.1	1.9	0.9	0.5
炭酸ガスその他	60.8	15.3	15.1	13.9	19.9

実施例 13

実施例 1 において、溶融アルファアルミナ担体の代りに直径 3~5 mm の炭化珪素を用いて触媒を調製し、実施例 1 と同様の反応条件で反応を行った。その結果は、つぎのとおりである。

エチレンの転化率 (%)	100.0
選 択 率 (%)	
酢 酸	83.9
ギ 酸	1.4
アセトアルデヒド	1.4
炭酸ガスその他	13.3

実施例 14

バナジウム酸アンモニウム 1.221 g、塩化ロジウム 0.50 g および硫酸アンチモンを濃塩酸 100 cc に加熱溶解し、これに直径 3~5 mm の溶融アルファアルミナ 60 cc を浸漬させ、濃縮、付着させたのち、空気気流中で 400℃ の温度で 4 時間焼成して触媒を調製した。反応は実施例 1 と同様な条件で行なつた。その結果は、つぎのとおりである。

エチレンの転化率 (%)	79.5
選 択 率 (%)	
酢 酸	51.0
ギ 酸	2.8
アセトアルデヒド	1.1
炭酸ガスその他	35.1

実施例 15

バナジウム酸 アンモニウム 1.050 g、塩化パラジウム 1.0 g および 85% リン酸 2.0 g を濃塩酸 100 cc に溶解し、これに直径 3~5 mm の溶融アルファアルミナ 60 cc を浸漬させ、濃縮、付着させたのち、空気気流中で 450℃ の温度で 4 時間焼成して触媒を調製した。反応は実施例 1 と同様な条件で行なつた。その結果は、つぎのとおりである。

ある。

エチレンの転化率 (%)	93.0
選 択 率 (%)	
酢 酸	53.0
ギ 酸	4.2
アセトアルデヒド	5.8
炭酸ガスその他	36.5

実施例 16

バナジウム酸アンモニウム 1.050 g、塩化ロジウム 1.0 g および 85% リン酸 2.0 g を濃塩酸 100 cc に溶解し、これに直径 3~5 mm の溶融アルファアルミナ 60 cc を浸漬させ、濃縮、付着させたのち、空気気流中で 450℃ の温度で 4 時間焼成して触媒を調製した。反応は実施例 1 と同様な条件で行なつた。その結果は、つぎのとおりである。

エチレンの転化率 (%)	82.3
選 択 率 (%)	
酢 酸	53.7
ギ 酸	2.6
アセトアルデヒド	5.2
炭酸ガスその他	38.5

実施例 17

バナジウム酸アンモニウム 1.050 g、塩化パラジウム 1.50 g および 85% リン酸 1.0 g を濃塩酸 100 cc に溶解する。これに直径 3~5 mm の溶融アルファアルミナ 60 cc を浸漬させ、濃縮、付着させたのち、空気気流中で 360℃ で 6 時間焼成して触媒を調製した。反応は実施例 1 と同様な条件で行なつた。その結果は、つぎのとおりである。

エチレンの転化率 (%)	100.0
選 択 率 (%)	
酢 酸	73.0
ギ 酸	2.8

アセトアルデヒド	3.4
炭酸ガスその他	20.8

実施例 18

バナジン酸アンモニウム 1.050 g、塩化ロジウム 0.50 g および硫酸 1.0 g を濃塩酸 100 cc に溶解する。これに直径 3~5 mm の溶融アルファアルミナ 6.0 cc を浸漬させ、濃縮、付着させたのち、空気気流中で 350℃ の温度で 6 時間焼成して触媒を調製した。反応は実施例と同様な条件で行った。その結果は、つぎのとおりである。

エチレンの転化率 (%) 86.5

選択率 (%)

酢酸 63.5

ギ酸 3.5

アセトアルデヒド 4.1

炭酸ガスその他 28.9

実施例 19

モリブデン酸アンモニウム 1.20 g を水 150 cc に溶解させ、一方、塩化パラジウム 1.0 g および硫酸アンチモン 1.0 g を濃塩酸 50 cc に溶解させ、これら 2 種の溶液を、同時に加熱した直径 3~5 mm の溶融アルファアルミナ担体上に吹き付け、焼き付け付着させたのち、空気気流中で 430℃ の温度で 4 時間焼成して触媒を調製した。反応は実施例 1 と同様な条件で行った。その結果は、つぎのとおりである。

エチレンの転化率 (%) 82.5

選択率 (%)

酢酸 69.5

ギ酸 3.5

アセトアルデヒド 11.1

炭酸ガスその他 15.9

実施例 20

モリブデン酸アンモニウム 1.20 g を水 150 cc に溶解させ、一方、塩化ロジウム 1.0 g および硫酸アンチモン 2.0 g を濃塩酸 50 cc に溶解させ、これら 2 種の溶液を、加熱した直径 3~5 mm の溶融アルファアルミナ担体上に同時に吹き付け、焼き付け付着させたのち、空気気流中で 430℃ の温度で 4 時間焼成して触媒を調製した。反応は実施例 1 と同様な条件で行った。その結果は、つぎのとおりである。

エチレンの転化率 (%) 76.4

選択率 (%)

酢酸 61.0

ギ酸 1.5

アセトアルデヒド 6.5

炭酸ガスその他 31.0

実施例 21

リンモリブデン酸 1.002 g を水 100 cc に溶解させ、一方、塩化パラジウム 1.0 g を濃塩酸 50 cc に溶解させ、これら 2 種の溶液を、加熱した直径 3~5 mm の溶融アルファアルミナ担体上に同時に吹き付け、焼き付け付着させたのち、空気気流中で 400℃ の温度で 4 時間焼成して触媒を調製した。反応は実施例 1 と同様な条件で行った。その結果は、つぎのとおりである。

エチレンの転化率 (%) 78.5

選択率 (%)

酢酸 65.0

ギ酸 4.5

アセトアルデヒド 8.9

炭酸ガスその他 21.6

実施例 22

リンモリブデン酸 1.005 g を水 100 cc に溶解させ、一方、塩化ロジウム 0.50 g を濃塩酸 50 cc に溶解させ、これら 2 種の溶液を、加熱した直径 3~5 mm の溶融アルファアルミナ 6.0 cc に同時に吹き付けて、焼き付け付着させたのち、空気気流中で 400℃ の温度で 4 時間焼成して触媒を調製した。反応は実施例 1 と同様な条件で行った。その結果は、つぎのとおりである。

エチレンの転化率 (%) 72.0

選択率 (%)

酢酸 56.1

ギ酸 5.1

アセトアルデヒド 7.3

炭酸ガスその他 31.5

実施例 23

モリブデン酸アンモニウム 1.22 g を水 100 cc に溶解させ、一方、金属パラジウム 0.65 g および硫酸 1.0 g を濃塩酸 50 cc に溶解させ、これら 2 種の溶液を、加熱した直径 3~5 mm の溶融アルファアルミナ 6.0 cc に同時に吹き付けて、焼き付け付着させたのち、空気気流中で 380℃ の温度で 4 時間焼成して、触媒を調製した。反応は実施例 1 と同様な条件で行った。その結果は、つぎのとおりである。

エチレンの転化率 (%) 85.3

選択率 (%)

11

酢 酸	6 4.5
ギ 酸	2.8
アセトアルデヒド	8.6
炭酸ガスその他	2 4.1
実施例 24	
<p>モリブデン酸アンモン 1.2 g を水 100 cc に溶解させ、一方、塩化ロジウム 1.0 g および砒酸 1.0 g を濃塩酸 50 cc に溶解させ、これら 2 種の溶液を、加熱した直径 3~5 mm の溶融アルファアルミナ 60 cc に同時に吹き付けて、焼き付け付着させたのち、空気気流中で 380℃ の温度で 4 時間焼成して触媒を調製した。反応は実施例 1 と同様な条件で行った。その結果は、つぎののとおりである。</p>	
エチレンの転化率 (%)	8 8.5
選 択 率 (%)	
酢 酸	6 0.5
ギ 酸	2.1
アセトアルデヒド	4.3
炭酸ガスその他	3 3.1
実施例 25	
<p>リンモリブデン酸 6.9 g およびリンタングステン酸 1.2 g を水 100 cc に溶解させ、一方、塩化パラジウム 0.51 g、塩化ロジウム 0.2 g および硫酸アンチモン 0.5 g を濃塩酸 50 cc に溶解させ、</p>	

12

これら 2 種の溶液を、加熱した直径 3~5 mm の溶融アルファアルミナ 60 cc に同時に吹き付けて、焼き付け付着させたのち、空気気流中で 450℃ の温度で 4 時間焼成して触媒を調製した。反応は実施例 1 と同様な条件で行った。その結果は、つぎのとおりでである。

エチレンの転化率 (%)	10 0.0
選 択 率 (%)	
酢 酸	7 0.1
ギ 酸	8.8
アセトアルデヒド	1.5
炭酸ガスその他	1 9.6

特許請求の範囲

- 1 (a) バナジウム、モリブデンおよびタングステンよりなる群から選ばれた少くとも 1 種の元素、
- (b) アンチモン、砒素およびリンよりなる群から選ばれた少くとも 1 種の元素および (c) パラジウムおよびロジウムよりなる群から選ばれた少くとも 1 種の元素よりなり、(a)、(b) および (c) の各群の元素の原子比が 100:1~100:1~50 である
- 3 群系酸素化合物触媒の存在下に、エチレン、分子状酸素および水蒸気を気相高温にて接触させて酢酸を直接製造することを特徴とする酢酸の製造方法。